

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-183379

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl. C08G 64/30

(21)Application number : 2001-381393

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 14.12.2001

(72)Inventor : MINOBE TAKASHI

MATSUOKA YUKI

SAWAKI TORU

SASAKI KATSUJI

## (54) METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING POLYCARBONATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a continuous manufacturing method of a polycarbonate resin capable of obtaining a polymer quality, a specially stable polymerization degree (a molecular weight in other words) and an end group content by using a transesterification method having no environmental issue and excellent in an economy.

SOLUTION: In the method where a raw material mixture is prepared by setting the mole ratio set value of a diester carbonate to an aromatic dihydroxy compound within a range of 1.0 to 1.1 and keeping accuracy of the mole ratio set value within  $\pm 0.005$  is transesterified in a melted state to manufacture the aromatic polycarbonate, preparation of the raw material is performed by using two preparation tanks or more, and the accuracy of a mole ratio set value to the mole ratio set value is roughly controlled within  $\pm 0.05$  in a first preparation tank, and next, the mole ratio of the raw material mixture obtained from a monomer preparation process is kept within  $\pm 0.005$  to the mole ratio set value by measuring and supplying a trace according to a difference between the mole ratio of the diester carbonate in a melted state or the aromatic dihydroxy compound in a powder state in the preparation tank and the target mole ratio set value after a second preparation tank and subsequent tanks.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-183379

(P2003-183379A)

(43) 公開日 平成15年7月3日 (2003.7.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト(参考)

C 0 8 G 64/30

C 0 8 G 64/30

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-381393(P2001-381393)

(22) 出願日 平成13年12月14日 (2001.12.14)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 英濃部 隆

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(72) 発明者 松岡 由記

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(74) 代理人 100077283

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 環境問題を有せず、経済性に優れたエステル交換法を用いてポリマー品質、特に安定した重合度（言い換えれば分子量）や末端基含有率を得ることができるポリカーボネート樹脂の連続的製造方法を提供する。

【解決手段】 芳香族ジヒドロキシ化合物に対する炭酸ジエステルのモル比設定値を1.0～1.1の範囲に設定し、且つ、該モル比設定値の精度を±0.005以内に維持して調製された原料混合物を溶融状態でエステル交換せしめて芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、該原料混合物調製を2つ以上の調製槽を使用し、且つ、第1の調製槽において前記モル比設定値に対しモル比設定値の精度を±0.05以内と粗調製し、次いで第2の調製槽以降に溶融状態の炭酸ジエステルまたは粉体状態の芳香族ジヒドロキシ化合物を該調製槽におけるモル比と目標とする前記モル比設定値との相違に応じて微量計量供給することでモノマー調製工程から得られる原料混合物のモル比を前記モル比設定値に対し±0.005以内の精度に維持する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジヒドロキシ化合物に対する炭酸ジエステルのモル比設定値を1.0～1.1の範囲に設定し、且つ、該モル比設定値の精度を±0.005以内に維持して調製された原料混合物を溶融状態でエステル交換せしめて芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、該原料混合物調製を2つ以上の調製槽を使用して実施し、且つ、第1の調製槽において前記モル比設定値に対しモル比設定値の精度を±0.05以内と粗調製し、次いで第2の調製槽以降に溶融状態の炭酸ジエステルまたは粉体状態の芳香族ジヒドロキシ化合物を該調製槽におけるモル比と目標とする前記モル比設定値との相違に応じて微量計量供給することでモノマー調製工程から得られる原料混合物のモル比を前記モル比設定値に対し±0.005以内の精度に維持することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項2】 モル比設定値に対してモル比設定値より少なく、モル比設定値から-0.05より多い範囲に、設定された値で溶融状態の炭酸ジエステルを流量計量すると共に、該モル比設定値に応じて設定された値で粉体状態の芳香族ジヒドロキシ化合物を重量計量し、連続的に第1調製槽に供給、溶解し、次いで、第2の調製槽以降の少なくとも1つの槽内のモル比を実測し、第2の調製槽以降に設置した流量を可変制御できる微量流量計を備えた溶融状態の炭酸ジエステル供給設備により炭酸ジエステルを追加供給し、該モル比設定値の精度を±0.005以内に維持することを特徴とする請求項1記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項3】 第2の調製槽の実測値に応じて第1の調製槽に供給する炭酸ジエステルの量をモル比設定値より少なく、モル比設定値から-0.05より多い範囲内に維持することを特徴とする請求項2記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項4】 第2の調整槽に微量供給する炭酸ジエステル又は芳香族ジヒドロキシ化合物を1～60分の範囲の時間間隔で、当該槽におけるモル比測定値Aと維持しようとするモル比すなわちモル比設定値Bとの間の偏差、変化量及び変化速度を測定し、これに応じてPID動作調節器により微量流量または微量重量Cを自動制御することにより第2の調整槽出側のモル比を制御して該モル比設定値の精度を±0.005以内に維持することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関するものであり、更に詳しくは、安定したポリマー分子量を得ることができるポリカーボネートの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネートは、耐衝撃性など機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。このようなポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法（界面法）、あるいはビスフェノールなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどの芳香族炭酸ジエステルとを溶融状態でエステル交換反応（溶融法）させる方法が知られている。

【0003】 このような製造方法の内、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応によってポリカーボネートを製造する方法は、有毒なホスゲンを使用せず、また溶剤としてメチレンクロライドを使用しないため、環境問題を有しない製造方法でありかつ、コスト的にも安価にできる可能性を持つ製造方法として注目を集めている。しかしながらエステル交換反応によってポリカーボネートを連続的に製造する方法は界面法と比較した場合、ポリマー品質、特にポリマー分子量や末端OH基含有率の安定化が困難であるという問題を有していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明では、環境問題を有せず、経済性に優れるエステル交換法を用いてポリマー品質、特に安定した重合度（言い換えれば分子量）や末端基含有率を得ることができるポリカーボネート樹脂の連続的製造方法の提供を目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は以下の通りである。

【0006】 1. 芳香族ジヒドロキシ化合物に対する炭酸ジエステルのモル比設定値を1.0～1.1に設定し、且つ、該モル比設定値の精度を±0.005以内に維持して調製された原料混合物を溶融状態でエステル交換せしめて芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、該原料混合物調製を2つ以上の調製槽を使用して実施し、且つ、第1の調製槽において前記モル比設定値に対し該モル比設定値の精度を±0.05以内と粗調製し、次いで第2の調製槽以降に溶融状態の炭酸ジエステルまたは粉体状態の芳香族ジヒドロキシ化合物を該調製槽におけるモル比と目標とする前記モル比設定値との相違に応じて微量計量供給することでモノマー調製工程から得られる原料混合物のモル比を前記モル比設定値に対し±0.005以内の精度に維持することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【0007】 2. モル比設定値に対してモル比設定値より少なく、モル比設定値から-0.05より多い範囲に設定された値で溶融状態の炭酸ジエステルを流量計量すると共に、該モル比設定値に応じて設定された値で粉体状態の芳香族ジヒドロキシ化合物を重量計量し、連続的に第1の調製槽に供給、溶解し、次いで、第2の調整槽

以降の少なくとも1つの槽内のモル比を実測し、第2の調整槽以降に設置した流量を可変制御できる微量流量計を備えた溶融状態の炭酸ジエステル供給設備により炭酸ジエステルを追加供給し、該モル比設定値の精度を $\pm 0.005$ 以内に維持することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【0008】3、第2の調整槽の実測値に応じて第1の調整槽に供給する炭酸ジエステルの量をモル比設定値よりも少なく、モル比設定値から $-0.05$ より多い範囲内に維持することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

【0009】4、第2の調整槽に微量供給する炭酸ジエステル又は芳香族ジヒドロキシ化合物を1〜60分の範囲の時間間隔で、当該槽におけるモル比測定値Aと維持しようとするモル比すなわちモル比設定値Bとの間の偏差、変化量及び変化速度を測定し、これに応じてPID動作調節器により微量流量または微量重量Cを自動制御することにより第2の調整槽出側のモル比を制御して該モル比設定値の精度を $\pm 0.005$ 以内に維持することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリカーボネート樹脂の製造方法である。

【0010】本発明のポイントはモル比の制御精度が $\pm 0.005$ 以内と非常に高い点である。該モル比精度が $\pm 0.005$ 以上になると引き続き重合反応において反応状態が不安定となり分子量の安定したポリマーが得られなくなる。この原因はポリカーボネートの溶融重合が原料として使用する芳香族ジヒドロキシ化合物に起因するヒドロキシフェニル末端と芳香族炭酸ジエステルに起因するフェニルカーボネート末端のエステル交換反応によって進行し、得られるポリカーボネートの分子量の増加に伴って反応系に存在するヒドロキシフェニル末端とフェニルカーボネート末端が減少する為、原料調整時の僅かなモル比の変動が溶融重合の後期においてはヒドロキシフェニル末端とフェニルカーボネート末端の存在割合(末端基含有率)に大きな影響を及ぼし、これによって重合速度が変化するためである。しかしながら、このような高い精度に原料モル比を維持する事は多大な労力とコストの増加を招き、特に連続的に高い精度で原料モル比を調整する事は困難であった。

【0011】このような現状に鑑み、問題を解決するために鋭意検討した結果、本発明者らは、原料調整を多段に分け、第1槽目で $\pm 0.1$ 以内と粗調整し、第2槽目以降で原料供給量を第1槽目に比べてかなり少なくする事で原料モル比の調整精度を上げる方法をとれば $\pm 0.005$ 以内にモル比を安定に制御できる事を見出し、本発明の方法を確立した。

【0012】本発明の方法と従来の方法の相違を次に例を挙げて具体的に示す。市販されている高精度計量器の計量精度は $\pm 1\%$ 以内が保証限界とされるが、このような高精度の計量器を使用したとしても、従来行われてい

る一度に計量を行う方法では原料調整槽第1槽目へ炭酸ジエステルを毎時0.505キロモルと芳香族ジヒドロキシ化合物を毎時0.5キロモルで第1槽へ供給する場合、目標モル比1.01に対してモル比が最大0.02ずれる可能性がある。従って、このような高精度の計量器をもってしても第1槽のみで確実に原料を $\pm 0.005$ 以内に調整することはできない。これに対し、本発明の粗調整と精密調整を組み合わせた多段調整では、第1槽で粗調整を行い、原料モル比が $+0.02$ ずれていたとすると、第2槽以降の精密調整で芳香族ジヒドロキシ化合物を毎時0.01キロモル追添加し、また、粗調整で $-0.02$ ずれていたとすると、精密調整で炭酸ジエステルを毎時0.01キロモル追添加すればよい事になる。追添加する計器の精度が $\pm 1\%$ 以内であれば、第2槽目以降における精密調整のモル比のずれは $\pm 0.0001$ であり $\pm 0.005$ 以内の要求精度を十分に満たすことになる。

【0013】このように本発明の多段原料調整方式をとれば更に厳密にモル比を制御する事が可能になり、また、別の見方をすれば計器の供給精度を $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ に落としたとしても、十分に $\pm 0.005$ 以内の要求精度を満たすことができる。

【0014】また、第1槽目での目標モル比を原料調整の目標モル比よりも0.1程度下げる事で、第2槽目以降で追添加する物質を炭酸ジエステルだけに絞る事も可能となる。同様に目標モル比よりも0.1程度上げる事で、第2槽目以降での追添加するものを芳香族ジヒドロキシ化合物に絞る事も可能となる。このように追添加物質を絞り込む場合、何れの物質に絞り込んでも良いが、固体状態よりも溶融状態の方がハンドリング性に優れる事、及び、芳香族ジヒドロキシ化合物は溶融状態で安定性に欠ける場合がある事などから、溶融状態の炭酸ジエステルを追添加することが最も好ましい。

【0015】本発明において、第2槽目以降でモル比を実測し測定値に応じて追添加量を制御する上で、追添加した炭酸ジエステル又は芳香族ジヒドロキシ化合物がオンラインモル比分析値に影響を及ぼすには遅れ時間が生ずるため、追添加する炭酸ジエステル又は芳香族ジヒドロキシ化合物の流量設定には、遅れ時間を考慮する必要がある。

【0016】その遅れ時間は、本発明者の検討によると、追添加する物質や調整槽の大きさ等により変化するか1〜60分であることが分かった。この知見に基づき、本発明の1槽目は1〜60分の範囲の時間間隔で維持しようとするモル比に対する偏差、変化量及び変化速度を測定し、これに応じて、PID動作調節計を働かせて追添加する炭酸ジエステルあるいは芳香族ジヒドロキシ化合物の流量を設定して供給し、該流量設定の影響が現れる次の1〜60分の間は該流量を維持する動作を繰り返すことにより原料モル比を一定に制御することにより

構成される。

【0017】本発明で言う、芳香族ポリカーボネートとは主たる成分である芳香族ジヒドロキシ化合物と、炭酸エステルとを塩基性窒素化合物とアルカリ金属化合物よりなるエステル交換触媒等の存在下、溶解重合させた芳香族ポリカーボネートである。

【0018】該芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパ 10 ン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタ ン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキサイド、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)オキサイド、p, p'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン、レゾルシノール、ハイドロキノン、1, 4-ジヒドロキシ-2, 5-ジクロロベンゼン、1, 4- 20 ジヒドロキシ-3-メチルベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド等が挙げられるが、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0019】また炭酸ジエステルとしては、具体的にはジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシル 30 カーボネートなどが用いられるが、特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0020】さらに、本発明のポリカーボネートには必要に応じて、脂肪族ジオールとして、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジシクロヘキサジメタノール、1, 10-デカンジオール等を、ジカルボン酸類として、例えば、コハク酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸等；オキ 40 ン酸類例えば、乳酸、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等を含有していても良い。

【0021】本発明に用いられる触媒は特に限定されないが、塩基性窒素化合物とアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物とよりなるエステル交換触媒を使用することができる。

【0022】本発明で使用されるアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属化合物についても、得られる芳香族ポリカーボネートの用途を低下させるものでなければ特に制限はなく種々の公知のものを使用することができる。

【0023】触媒として用いられるアルカリ金属化合物としては、例えばアルカリ金属の水酸化物、炭酸水素化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩、ステアリン酸塩、水素化ホウ素塩、安息香酸塩、リン酸水素化物、ビスフェノール、フェノールの塩等が挙げられる。

【0024】具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素ジカリウム、リン酸水素トリチウム、ビスフェノールAのジナトリウム塩、ジカリウム塩、トリチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが挙げられる。

【0025】触媒として用いられるアルカリ土類金属化合物としては、例えばアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩、ビスフェノール、フェノールの塩等が挙げられる。

【0026】具体例としては、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸ストロンチウム、硝酸カルシウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸バリウム、亜硝酸ストロンチウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸バリウム、亜硫酸ストロンチウム、シアン酸カルシウム、シアン酸バリウム、シアン酸ストロンチウム、チオシアン酸カルシウム、チオシアン酸バリウム、チオシアン酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸ストロンチウム、水素化ホウ素カルシウム、水素化ホウ素バリウム、水素化ホウ素ストロンチウム、安息香酸カルシウム、安息香酸バリウム、安息香酸ストロンチウム、ビスフェノールAのカルシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩、フェノールのカルシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩などが挙げられる。

50 【0027】本発明においては所望により、触媒のアル



カリ金属化合物として、(a) 周期律表第14族元素の  
アト錯体のアルカリ金属塩または(b) 周期律表第1  
4族元素のオキソ酸のアルカリ金属塩を用いることがで  
きる。ここで周期律表第14族の元素とは、ケイ素、ゲ  
ルマニウム、スズのことをいう。

【0028】(a) 周期律表第14族元素のアト錯体の  
アルカリ金属塩としては、特開平7-268091号  
公報に記載のものをいうが、具体的には、ゲルマニウム  
(Ge) の化合物:  $\text{NaGe}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{NaGe}$   
(OEt),  $\text{NaGe}(\text{OPr})_3$ ,  $\text{NaGe}(\text{OBu})_3$ ,  $\text{NaGe}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{LiGe}(\text{OMe})_3$ ,  
 $\text{LiGe}(\text{OBu})_3$ ,  $\text{LiGe}(\text{OPh})_3$  を挙げること  
ができる。

【0029】スズ(Sn) の化合物としては、 $\text{NaSn}$   
(OMe),  $\text{NaSn}(\text{OMe})_2(\text{OEt})$ ,  $\text{NaSn}$   
(OPr),  $\text{NaSn}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{NaSn}$   
(OMe),  $\text{NaSn}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{NaSn}(\text{OBu})_3$ ,  
 $\text{NaSn}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{NaSn}$   
(OEt),  $\text{NaSn}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{NaSnBu}_3$   
(OMe), を挙げることができる。

【0030】また(b) 周期律表第14族元素のオキソ  
酸のアルカリ金属塩としては、例えばケイ酸(silic  
ic acid) のアルカリ金属塩、スズ酸(sta  
nic acid) のアルカリ金属塩、ゲルマニウム  
(II) 酸(germanous acid) のアルカ  
リ金属塩、ゲルマニウム(IV) 酸(germanic  
acid) のアルカリ金属塩を好ましいものとして挙げ  
ることができる。

【0031】ケイ酸のアルカリ金属塩は、例えばモノケ  
イ酸(monosilicic acid) またはその  
縮合体の酸性あるいは中性アルカリ金属塩であり、その  
例としては、オルトケイ酸モノナトリウム、オルトケイ  
酸ジナトリウム、オルトケイ酸トリナトリウム、オルト  
ケイ酸テトラナトリウムを挙げることができる。

【0032】スズ酸のアルカリ金属塩は、例えばモノス  
ズ酸(monostanic acid) またはその縮  
合体の酸性あるいは中性アルカリ金属塩であり、その例  
としてはモノスズ酸ジナトリウム塩( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{X}$   
 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{X}=0\sim5$ )、モノスズ酸テトラナトリウム塩  
( $\text{Na}_4\text{SnO}_6$ ) を挙げることができる。

【0033】ゲルマニウム(II) 酸(germano  
us acid) のアルカリ金属塩は、例えばモノゲル  
マニウム酸またはその縮合体の酸性あるいは中性アルカ  
リ金属塩であり、その例としてはゲルマニウム酸モノナ  
トリウム塩( $\text{NaHGeO}_3$ ) を挙げることができる。

【0034】ゲルマニウム(IV) 酸(germani  
c acid) のアルカリ金属塩は、例えばモノゲルマ  
ニウム(IV) 酸またはその縮合体の酸性あるいは中性  
アルカリ金属塩であり、その例としてはオルトゲルマニ  
ウム酸モノリチウム塩( $\text{LiH}_2\text{GeO}_4$ )、オルトゲルマ

ニウム酸ジナトリウム塩、オルトゲルマニウム酸テトラ  
ナトリウム塩、ジゲルマニウム酸ジナトリウム塩( $\text{Na}_2$   
 $\text{Ge}_2\text{O}_7$ )、テトラゲルマニウム酸ジナトリウム塩  
( $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ )、ペンタゲルマニウム酸ジナトリウ  
ム塩( $\text{Na}_2\text{Ge}_5\text{O}_{18}$ ) を挙げることができる。

【0035】触媒としてのアルカリ金属化合物またはアル  
カリ土類金属化合物は、当該触媒中のアルカリ金属元  
素またはアルカリ土類金属元素が芳香族ジオール化合物  
1モル当り  $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$  当量となる割合で好  
ましく使用される。より好ましい割合は同じ基準に対し  
 $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$  当量となる割合である。

【0036】当該触媒中のアルカリ金属元素量またはアル  
カリ土類金属元素量が芳香族ジオール化合物1モル当  
り  $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$  当量の範囲を逸脱すると、得  
られる芳香族ポリカーボネートの諸物性に悪影響を及ぼ  
し、また、エステル交換反応が十分に進行せず高分子量  
の芳香族ポリカーボネートが得られない等の問題があり  
好ましくない。

【0037】また、触媒としての含窒素塩基性化合物と  
しては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド  
(Me<sub>4</sub>NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキ  
シド(Et<sub>4</sub>NOH)、テトラブチルアンモニウムヒド  
ロキシド(Bu<sub>4</sub>NOH)、ベンジルトリメチルアンモ  
ニウムヒドロキシド( $\phi\text{-CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$ )、ヘ  
キサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどの  
アルキル、アリール、アルキルアリール基などを有する  
アンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、トリ  
ブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサデシ  
ルジメチルアミンなどの3級アミン類、あるいはテトラ  
メチルアンモニウムボロハイドライド(Me<sub>4</sub>NBH<sub>4</sub>)、  
テトラブチルアンモニウムボロハイドライド  
(Bu<sub>4</sub>NBH<sub>4</sub>)、テトラブチルアンモニウムテトラフ  
ェニルボレート(Me<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub>)、テトラブチルアン  
モニウムテトラフェニルボレート(Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub>)な  
どの塩基性塩を挙げることができる。

【0038】上記含窒素塩基性化合物は、含窒素塩基性  
化合物中のアンモニウム窒素原子が芳香族ジオール化合  
物1モル当り  $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$  当量となる割合で  
用いるのが好ましい。より好ましい割合は同じ基準に対  
し  $2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$  当量となる割合である。特に  
好ましい割合は同じ基準に対し  $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$   
当量となる割合である。

【0039】なお、本願明細書において、仕込み芳香族  
ジオール化合物(芳香族ジヒドロキシ化合物ともいう)  
に対するアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合  
物、含窒素塩基性化合物の割合を、「芳香族ジヒドロキ  
シ化合物1モルに対し金属または塩基性窒素としてW  
(数値) 当量のZ(化合物名) 量」として表現したが、  
これは、例えば、Zがナトリウムフェノキシドや2, 2-  
ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンモノナトリ

ウム塩のようにナトリウム原子が一つであり、またはトリエチルアミンのように塩基性窒素が一つであれば、Zの置がWモルに相当する量であることを意味し、2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジナトリウム塩のように二つであれば、W/2モルに相当する量であることを意味する。

【0040】本発明の重縮合反応には、上記触媒と一緒に、必要により、周期律表第14族元素のオキソ酸および同元素の酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の助触媒を共存させることができる。

【0041】これら助触媒を特定の割合で用いることにより、末端の封鎖反応、重縮合反応速度を損なうことなく、重縮合反応中に生成し易い分岐反応や、成形加工時における装置内での異物の生成、やけどといった好ましくない副反応をより効果的に抑制することができる。

【0042】本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとをエステル交換反応させる温度および圧力は特に制限が無く、反応が開始し、かつ、反応で生成したモノヒドロキシ化合物が反応系外に速やかに除去される温度および圧力であれば如何なる条件でも良いが、150℃～200℃の温度および4.0×10<sup>3</sup> Pa (30 mmHg)～1.333×10<sup>4</sup> Pa (100 mmHg)の圧力で反応を開始した後、反応の進行に伴うポリカーボネートの分子量の増大に従って反応温度を高め、反応圧力を低下させ、最終的には270～350℃の温度および1.333×10<sup>4</sup> Pa (1 mmHg)以下の圧力で反応を実施することが一般的である。

【0043】更に詳しくは、ポリカーボネートの粘度平均分子量(Mv)が1000～2000までの領域では150～220℃の温度および4.0×10<sup>3</sup> Pa (30 mmHg)～1.333×10<sup>4</sup> Pa (100 mmHg)の圧力で反応を実施し、Mvが4000～6000の領域では200～250℃、1.333×10<sup>4</sup> Pa (10 mmHg)～1.333×10<sup>4</sup> Pa (100 mmHg)で反応を実施し、Mvが10000を超える領域では250～300℃、1.333×10<sup>4</sup> Pa (1 mmHg)以下で反応を実施することが好ましい。なお、使用する圧力の単位は特に記述しない限り全て絶対圧である。

【0044】本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとをエステル交換せしめポリカーボネートを製造するために使用される設備およびプロセスに特に制限はなく、従来知られている設備やプロセスが使用できるが、連続プロセスにおいて本発明の効果が特に顕著に現れるため、連続プロセスは特に好ましい対応である。

【0045】連続式の設備としては例えば、2基以上の反応器を直列に設置し、隣接する反応器をバルブを備えた配管で接続し、反応液を移送するためのポンプを備えた設備を用い、各々の反応器を異なる条件に維持しつつ

最初の反応器に原料と触媒を連続的に供給し、最後の反応器から所望の分子量のポリカーボネートを連続的に抜き出すことにより実施される。

【0046】芳香族ジヒドロキシ化合物に対する炭酸ジエステルのモル比は精留塔の能力や反応器におけるモノマーの反応率や、得ようとするポリカーボネートのOH末端基量によって変化するが通常0.8～1.5好ましくは0.95～1.1更に好ましくは1.0～1.1が使用される。

【0047】これらの設備に使用される機器の材質は特に制限はないが、鉄の含有量の多い材質は避けるべきであり、通常ニッケル、ステンレススチール等が好ましく使用される。

【0048】本発明で得られたポリカーボネートに触媒失活剤を添加することもできる。

【0049】本発明に使用する触媒失活剤としては、公知の触媒失活剤が有効に使用されるが、この中でもスルホン酸のアンモニウム塩、ホスホン酸のアンモニウム塩等が好ましく、更にドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩等のドデシルベンゼンスルホン酸の上記塩類やパラトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩等のパラトルエンスルホン酸の上記塩類が好ましい。またスルホン酸のエステルとしてベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸ブチル、ベンゼンスルホン酸オクチル、ベンゼンスルホン酸フェニル、パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸ブチル、パラトルエンスルホン酸オクチル、パラトルエンスルホン酸フェニル等が好ましく用いられ、就中、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩が最も好ましく使用される。

【0050】これらの触媒失活剤の使用量はアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物より選ばれた前記重縮合触媒1モル当たり0.5～50モルの割合で、好ましくは0.5～10モルの割合で、更に好ましくは0.8～5モルの割合で使用することができる。

【0051】これらの触媒失活剤は直接、または適当な溶剤に溶解または分散させて熔融状態のポリカーボネートに添加、混練する。このような操作を実施するのに用いられる設備に特に制限はないが、例えば2軸ルーダー等が好ましく、触媒失活剤を溶剤に溶解または分散させた場合はベント付きの2軸ルーダーが特に好ましく使用される。

【0052】また本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲でポリカーボネートに添加剤を添加することができる。この添加剤は触媒失活剤と同様に熔融状態のポリカーボネートに添加することが好ましく、このような添加剤としては、例えば、耐熱安定剤、エポキシ化合物、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、有機硫黄増滑剤、無機硫黄増滑剤等

をあげることができる。

【0053】これらの内でも耐熱安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤等が特に一般的に使用され、これらは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0054】本発明に用いられる耐熱安定剤としては、例えば、燐化合物、フェノール系安定剤、有機チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤等を挙げることができる。

【0055】また、紫外線吸収剤としては、一般的な紫外線吸収剤が用いられ、例えば、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等を挙げることができる。

【0056】また離型剤としては一般的に知られた離型剤を用いることができ、例えば、パラフィン類などの炭化水素系離型剤、ステアリン酸等の脂肪酸系離型剤、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド系離型剤、ステアリンアルコール、ペンタエリスリトール等のアルコール系離型剤、グリセリンモノステアレート、ペンタエリスリトールのステアレート等の脂肪酸エステル系離型剤、シリコーンオイル等のシリコーン系離型剤等を挙げることができる。

【0057】着色剤としては有機系や無機系の顔料や染料を使用することができる。

【0058】これらの添加剤の添加方法に特に制限はないが、例えば、直接ポリカーボネートに添加してもよく、マスターベレットを作成して添加してもよい。

【0059】

【発明の効果】本発明の方法によれば、従来困難であった高精度の原料モル比調整を容易に、安定に実施することが可能となる。これによって溶融重合反応の変動を抑制し、分子量変動とOH末端基含有率変動の小さいポリカーボネートを製造する事が可能となる。また、本発明は連続プロセスに特に有効であり、色相を始めとするポリマー品質が向上したポリカーボネートを連続的に得ることが可能となる。

【0060】

【実施例】以下実施例、比較例によって説明する。なお、この実施例は本発明を例示するためのものであり本発明がこれの実施例によって制限されるものではない。なお、以下の実施例において得られたポリカーボネートの物性は以下のようにして測定した。

固有粘度及び粘度平均分子量

0.7g/dlの塩化メチレン溶液をウベローデ粘度計を用い固有粘度測定し、次式により粘度平均分子量を求めた。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.73}$$

色調 (b値)

ポリカーボネートベレット (短径×長径×長さ(mm)=2.5×3.3×3.0) のL、a、b値を日本電色工業

製ND-1001DPを用い反射法で測定し黄色度の尺度としてb値を用いた。

【0061】〔実施例1〕次のような反応設備を使用して、芳香族ポリカーボネートの溶融重縮合を実施した。外部ジャケットを有する、溶融した炭酸ジエステルを貯留する炭酸ジエステル貯槽、炭酸ジエステルをモノマー混合物調製槽に供給することのできる炭酸ジエステル供給ポンプ、芳香族ジヒドロキシ化合物の粉体を受け入れる芳香族ジヒドロキシ化合物貯槽、ロードセル(重量計量器)を備え、配管の接続部分がすべてアラミド製の布でできたフレキシブルな構造を有する芳香族ジヒドロキシ化合物計量槽、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとをそれぞれ計量投入し加熱溶融・攪拌混合できるモノマー混合物第1調製槽、炭酸ジエステルを微量供給しモル比を正確に調製する近赤外分析装置を備えた第2調製槽、モノマー混合物第2調製槽から調製された原料を受け入れ、初期重合槽に原料を連続的に定量供給することのできる原料ポンプを備えた原料供給槽、重合触媒を調整するための触媒調製槽、触媒調製槽から調製された触媒溶液を受け入れ、初期重合槽に触媒溶液を定量供給できる触媒ポンプを備えた触媒供給槽を付帯設備として有する重合装置を用いて、連続的に溶融重縮合反応を実施した。

【0062】炭酸ジエステル貯槽とモノマー混合物調製槽をつなぐ配管には、外部ジャケットが付設しており、また、該配管にはマイクロモーション流量計とその指示値によって開閉操作のできる自動弁、および配管内の炭酸ジエステルの温度を測定する温度計を設置してある。

【0063】これらの初期重合槽には、反応で発生するモノヒドロキシ化合物と原料である炭酸ジエステルを分離する為の漂流機構を備えた精留塔を付設してある。

【0064】初期重合槽の反応液は、ギヤポンプによって、後期重合槽に連続的に供給する。

【0065】後期重合槽は、換型機件槽であって、精留塔は有しておらず、ジャケットが全体に付設されている。

【0066】後期重合槽を出た芳香族ポリカーボネートは、連続的にダイスより押出され、冷却バスでストランドとされた後、カッターによってベレットにされる。

【0067】溶融重縮合の運転条件を次に示した。芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールA、炭酸ジエステルとしてジフェニルカーボネートを用いた。重合反応槽へ供給する前の、ジフェニルカーボネートとビスフェノールAとの混合物中のモル比設定値の目標値は、1.010とした。ジフェニルカーボネート貯槽は、内温を $85 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に維持した。ジフェニルカーボネート貯槽とモノマー混合物調製槽をつなぐ配管の外部ジャケットには、 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の温水を流した。

【0068】まず、ジフェニルカーボネート貯槽から毎時0.5キロモルの投入量設定でジフェニルカーボネー



トを第1調製槽に供給した。供給中のジフェニルカーボネート貯槽とモノマー混合物調製槽をつなぐ配管の内温は $85 \pm 0.4^\circ\text{C}$ の範囲内であった。併せて、芳香族ジヒドロキシン化合物貯槽から、芳香族ジヒドロキシン化合物計量槽へビスフェノールAを毎時0.5キロモルの計量値設定で計量しながら第1調製槽へ供給した。第1調製槽での滞留時間が20分となる様にレベル調整しながら、原料を第2調製槽へ供給した。第2調製槽にてモノマー混合物中のジフェニルカーボネートとビスフェノールAのモル比率が1.01になる様に、ジフェニルカーボネートを微量供給した。なお、原料モル比は、近赤外分光法を用いて連続的に測定した。モル比を実測する上で、追添加した炭酸ジエステルのモル比に対する影響が現れるには遅れ時間が生ずるため、本実施例では10分の遅れ時間を考慮して制御を実施した。即ち、10分の時間間隔で維持しようとするモル比に対する偏差、変化量及び変化速度を測定し、これに応じて、PID動作調節計を働かせ追添加するジフェニルカーボネート流量を設定して供給し、該流量設定の影響が残る10分の範囲の時間は該流量を維持する動作を繰り返すことにより原料モル比を一定に制御した。結果、原料モル比は $1.010 \pm 0.005$ 以内に運転期間を通して維持可能であった。

【0069】このようにして調整したモノマー混合物を、原料供給槽に移注した。

【0070】重合触媒としては、テトラメチルアンモニウムジヒドロキシドとビスフェノールAジナトリウム塩を用いた。触媒は、触媒調製槽において、触媒濃度が30ppmとなるように、フェノール/水=90/10重量%の混合液に溶解した。このようにして調整した触媒溶液を、触媒供給槽に移注した。

【0071】第1槽へDPC/BPAの混合原料をBP A換算で、毎時0.5キロモル及び触媒を原料流量に対し1%を定量供給し、500時間の連続溶融重合を実施した。

【0072】各重合槽の運転条件は、初期重合槽が、内温 $210^\circ\text{C}$ 、真空度 $1.333 \times 10^4 \text{ Pa}$  ( $100 \text{ mmHg}$ )、中期重合槽が、内温 $250^\circ\text{C}$ 、真空度 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  ( $15 \text{ mmHg}$ )、後期重合槽が、 $270^\circ\text{C}$ 、真空度 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  ( $1.5 \text{ mmHg}$ )であった。

【0073】ポリカーボネートのサンプルは、2回/日の頻度で後期重合槽出口で採取し、品質評価した。結果を表-1に示した。

【0074】〔実施例2〕実施例1の反応設備において、原料目標モル比1.01は変えず、第1調製槽での目標モル比を1.02として原料調製を行う。まず、ジフェニルカーボネート貯槽から毎時0.51キロモルの

投入量設定でジフェニルカーボネートを第1調製槽に供給した。供給中のジフェニルカーボネート貯槽とモノマー混合物調製槽をつなぐ配管の内温は $85 \pm 0.4^\circ\text{C}$ の範囲内であった。併せて、ビスフェノールA貯槽から、ビスフェノールA計量槽へビスフェノールAを毎時0.50キロモルの計量値設定で計量しながら第1調製槽へ供給した。第1調製槽での滞留時間が20分となる様にレベル調整しながら、原料を第2調製槽へ供給した。

【0075】第2調製槽にてモノマー混合物中のジフェニルカーボネートとビスフェノールAのモル比率が1.01になる様に、ビスフェノールAを微量供給した。なお、原料モル比は、近赤外分光法を用いて連続的に測定した。モル比を実測する上で、追添加したビスフェノールAのモル比に対する影響が現れるには遅れ時間が生ずるため、本実施例では15分の遅れ時間を考慮して制御を実施した。即ち、15分の時間間隔で維持しようとするモル比に対する偏差、変化量及び変化速度を測定し、これに応じて、PID動作調節計を働かせ追添加するビスフェノールA流量を設定して供給し、該流量設定の影響が残る15分の範囲の時間は該流量を維持する動作を繰り返すことにより原料モル比を一定に制御した。結果、原料モル比は $1.010 \pm 0.005$ 以内に運転期間を通して維持可能であった。

【0076】このようにして調整したモノマー混合物を、原料供給槽に移注し、実施例1と同じ反応設備、同じ運転条件で500時間の連続溶融重合を実施した。

【0077】ポリカーボネートのサンプルは、2回/日の頻度で後期重合槽出口で採取し、品質評価した。結果を表-1に示した。

【0078】〔比較例〕実施例1の反応設備において、ジフェニルカーボネートとビスフェノールAを第1槽にて1.01に調製するように流量設定し、第2槽以降ではジフェニルカーボネートとビスフェノールAどちらも追加供給せずに原料モル比の分析のみを行った以外は実施例1と同じ反応設備、同じ運転条件で500時間の連続溶融重合を実施した。モノマー混合物中のジフェニルカーボネートとビスフェノールAのモル比率を近赤外分光法によって連続的に定量したところ、 $1.010 \pm 0.002$ であった。

【0079】なお、モノマー混合物調製中のジフェニルカーボネート貯槽とモノマー混合物調製槽をつなぐ配管の内温は $85 \pm 0.4^\circ\text{C}$ の範囲内であった。

【0080】ポリカーボネートのサンプルは、2回/日の頻度で後期重合槽出口で採取し、品質評価した。結果を表-1に示した。

【0081】

〔表1〕

	原料比	平均分子量	色相(b値)
実施例-1	1.010±0.005	15100~15300	-0.5~-0.2
実施例-2	1.010±0.005	15100~15300	-0.4~-0.2
比較例	1.010±0.020	14900~15500	0.2~1.0

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 透

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式  
会社岩国研究センター内

(72)発明者 佐々木 勝司

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式  
会社岩国研究センター内

ドターム(参考) 43029 BA02 BA03 BA05 BB04A

BB05A BB06A BB12A BB12B  
BB04A BF14A BG05X BG07X  
BG08X BG24X BH02 CA04  
CA06 CB05A CB06A CC06A  
DB07 DB10 DB12 EA05 EC05A  
EC08 HC05A HC09 JA091  
JA121 JA171 JA201 JA251  
JA301 JB131 JB171 JC311  
JC711 JF021 JF031 JF041  
JF141 JF151 JF161 JF361  
JF371 KB02 KB14 KC05  
KE02 KE05